熔融 PbO-SiO₂계 슬래그와 Bi 사이의 Bi와 Pb의 分配舉動

金世宗 · 金應辰 · *孫豪祥

慶北大學校 金屬新素材工學科

Distribution Behavior of Bi and Pb Between Molten PbO-SiO₂ Slag and Bi

Se-Jong Kim, Eung-Jin Kim and *Ho-Sang Sohn

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

요 약

용융 PbO-SiO₂계 슬래그와 Bi를 775~850°C의 마그네시아 도가니 중에서 평형시켜 Pb와 Bi의 평형분배에 대하여 조사하였다. 분위기 중의 산소분압은 P_{CO_2}/P_{CO} 의 비율을 조정하여 제어하였다. Pb의 분배비인 $(\%PbO)/[\%Pb]$ 는 슬래그 중의 SiO₂ 농도가 증가함에 따라 증가하였으며, Bi의 분배비인 $(\%Bi_2O_3)/[\%Bi]$ 는 슬래그 중의 SiO₂ 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 그리고 반응 온도가 높을수록 금속 상중의 Pb 농도는 증가하였다. 이러한 결과는 열역학적으로 예측한 결과와 잘 일치하였다.

주제어 : 납, 비스무트, PbO-SiO₂ 슬래그, 평형분배, 정련

Abstract

The equilibrium distribution of bismuth and lead between molten PbO-SiO₂ slag and bismuth phase was studied in the temperature range of 775°C to 850°C in a MgO crucible. The oxygen partial pressure of atmosphere was controlled by P_{CO_2}/P_{CO} ratio. The value of $(\%PbO)_{slag}/[\%Pb]_{metal}$ increased with increasing SiO₂ content of slag, and the value of $(\%Bi_2O_3)_{slag}/[\%Bi]_{metal}$ decreased with increasing SiO₂ content of slag. The concentration of Pb in metal increased with increasing temperature. These experimental results agreed well with the thermodynamic prediction.

Key words : Lead, Bismuth, PbO-SiO₂ slag, Equilibrium distribution, Refining

1. 서 론

폐전기전자기기나 폐차전지 등 폐건전지의 리사이클링에 대해서는 비교적 많은 연구가 이루어져 많은 성과를 올리고 있다.^{1,2)} 그러나 제련공정 부산물의 리사이클링은 자원확보는 물론 환경문제, 에너지문제 등의 관점에서 매우 중요한 위치를 차지하지만, 경제성이나 기술

적인 문제 등으로 인하여 충분히 대응하지 못하였다. 최근의 희유금속 자원확보 관점에서 공정부산물이나 도시광산에 대하여 많은 관심을 가지고 있으나,³⁾ 공정 부산물 중에 함유되어 있는 유가금속 회수기술에 대해서는 잘 알려져 있지 못한 실정이다. 특히 비철금속 광물 중에는 목적금속 이외에도 미량이지만 여러 종류의 유가금속이 함유되어 있다. 그리고 폐전기전자기기 스크랩

* Received : July 10, 2012 · Revised : September 4, 2012 · Accepted : September 17, 2012

*Corresponding Author : Ho-Sang Sohn (E-mail: sohn@knu.ac.kr)

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-Dong, Buk-gu, Daegu, 702-701, Korea

Tel : +82-53-950-5560 / Fax : +82-53-950-6559

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

에는 귀금속과 구리, 주석, 납, 니켈 등의 다양한 유가금속을 함유하고 있다. 따라서 제련소의 경쟁력 확보는 물론 자원확보 관점에서 이러한 유가금속의 회수는 필수적이라 할 수 있다.

비철제련 공정에서 발생하는 부산물로부터 유가금속을 회수하는 공정을 살펴보면 용융환원에 의해 금속상의 합금으로 분리한 후에 개별적인 정련공정을 거치는 경우가 많다.⁴⁾ 합금상의 건식정련법은 목적금속과 불순물 사이의 물리적, 화학적 성질의 차이를 이용하여 불순물을 제거하는 것으로, 목적금속과 불순물의 증기압 차이를 이용하는 방법, 제3의 금속을 첨가하는 방법, 산소나 유황, 염소 등을 첨가하는 방법 등이 있다.^{5,6)} 그리고 폐전기전자기기 스크랩으로부터 유가금속을 회수하는 건식공정은 스크랩을 적절한 매용재와 함께 용융하는 과정과 이들을 포집금속과 슬래그로 분리하여 정제하는 과정으로 이루어져 있다.¹⁾ 이러한 정제과정은 비철금속제련공정이나 부산물 중의 유가금속 회수공정과 거의 동일한 것으로 생각할 수 있다. 따라서 제련공정 부산물이나 폐전기전자기기 스크랩으로부터 건식공정에 의해 효과적으로 유가금속을 분리회수하기 위해서는 슬래그의 정련능에 대한 열역학적 검토가 필요하다.

한편, 비철제련의 공정 부산물 중에 Pb, Sb, Bi 등이 함유되어 있는 경우, 이를 전기로 중에서 용융 환원하면 Bi, Pb, Sb의 3원계 합금으로 만들어 진다.⁷⁾ 이 합금 중에 산소가스를 취입하게 되면 $Sb > Pb > Bi$ 순으로 산소와의 친화력이 높기 때문에 우선적으로 Sb를 산화시킬 수 있으며, 전 연구에서 보고한 바와 같이 Sb_4O_6 의 경우 증기압이 높기 때문에 휘발 제거할 수 있다.⁷⁾ Sb를 산화휘발에 의해 제거한 후의 Bi-Pb 합금 중에 산소를 취입하게 되면 열역학적으로는 Pb가 우선적으로 산화되지만, Bi도 동시에 산화되어 실수율이 낮아지는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 폐전기전자기기 스크랩이나 비철금속 제련의 공정부산물로부터 유가금속을 회수하는 기초연구로서 Bi-Pb 합금으로부터 Pb를 산화제거하여 Bi를 회수하기 위해 Bi와 $PbO \cdot SiO_2$ 슬래그 사이의 열역학적 평형실험을 통해 슬래그 중으로의 Bi 용해와 PbO 의 환원거동에 대하여 조사하였다.

2. 이론적 고찰

식 (1)과 식 (2)에 Bi와 Pb의 산화반응식과 온도에 따른 깁스 자유에너지를 나타내었다.

$$\Delta G^0 = -390,740 + 193.997T (J/mol), (545 \sim 1098K)$$

$$\Delta G^0 = -314,130 + 123.107T (J/mol), (1098 \sim 1835K) \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -439,340 + 200.407T (J/mol), (601 \sim 1159K) \quad (2)$$

식 (1)과 (2)의 반응은 동일한 가스 분위기에서 일어나므로 P_{O_2} 는 동일하며, 따라서 이 식들을 조합하면 식 (3)을 얻을 수 있다.

그리고 식 (3)의 평형상수는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{(3)} = \frac{(a_{Bi_2O_3}) \cdot [a_{Pb}]^3}{[a_{Bi}]^2 \cdot (a_{PbO})^3} \\ = \frac{(\gamma_{Bi_2O_3} \cdot x_{Bi_2O_3}) \cdot [x_{Pb} \cdot \gamma_{Pb}]^3}{[\gamma_{Bi} \cdot x_{Bi}]^2 \cdot (\gamma_{PbO} \cdot x_{PbO})^3} \quad (4)$$

여기서 a_i 는 i 물질의 활동도를 나타내며, x_i 는 몰분율 γ_i 는 활동도 계수를 나타낸다. 그리고 ()는 슬래그상, []는 금속상 중의 성분을 나타낸다. 여기서 Pb의 몰분율 인 x_{Pb} 에 대하여 식 (4)를 정리하면 식 (5)와 같다.

$$[x_{Pb}] = K_{(3)}^{1/3} \cdot \frac{[\gamma_{Bi} \cdot x_{Bi}]^{2/3} \cdot (\gamma_{PbO} \cdot x_{PbO})}{(\gamma_{Bi_2O_3} \cdot x_{Bi_2O_3})^{1/3} \cdot [\gamma_{Pb}]} \quad (5)$$

$K_{(3)}$ 는 일정한 온도에서는 일정한 값을 가지므로, Bi 중의 Pb를 최소로 하기 위해서는 우선적으로 $K_{(3)}$ 값이 작아야 하며, $800^\circ C$ 에서 8.98×10^{-4} 으로 매우 낮은 값을 나타내어 유리한 조건이 되지만, 온도가 상승할수록 $K_{(3)}$ 값이 증가하므로 액상 슬래그를 생성할 수 있는 최저 온도를 택하는 것이 유리할 것이다. 그리고 $a_{Bi_2O_3} = (\gamma_{Bi_2O_3} \cdot x_{Bi_2O_3})$ 와 γ_{Pb} 는 커야 하며, $a_{PbO} = (\gamma_{PbO} \cdot x_{PbO})$ 는 작아야 한다. 그러나 본 연구에서와 같이 Bi 중에 다량으로 함유되어 있는 Pb를 산화제거 시키는 조건에서 $a_{Bi_2O_3}$ 를 크게 하는 것은 Bi의 손실이 많아지므로 바람직한 조건이 될 수 없을 것이다. 한편 Fruehan⁸⁾과 Yoon 등⁹⁾의 Bi-Pb계의 활동도를 측정된 결과에 의하면 온도에 따라 약간의 차이는 있으나 x_{Pb} 가 0.2 이하의 낮은 영역에서 γ_{Pb} 는 약 0.5~0.6의 값을 나타내었기 때

Fig. 1. Phase diagram of PbO-SiO₂ binary slag system.

문에 Pb 제거에는 불리한 조건이 된다.

따라서 Bi 중의 Pb를 최소화하기 위해서는 $a_{\text{PbO}} = (\gamma_{\text{PbO}} \cdot x_{\text{PbO}})$ 를 낮추는 것이 필요하다. 특히 PbO는 염기성 산화물로서 SiO₂나 B₂O₃ 등의 강산성 성분을 첨가하면 PbO와의 강한 결합으로 슬래그를 생성하여 γ_{PbO} 를 낮출 수 있으므로 유리한 조건이 될 수 있다. 특히 PbO 중에 SiO₂를 10~30 mass% 정도로 첨가하면 Fig. 1에 나타난 PbO-SiO₂계 상태도¹⁰⁾로부터 알 수 있는 바와 같이 용점이 800°C 이하가 되어 액상 슬래그를 생성할 수 있다. 그리고 이 정도의 SiO₂ 농도에서 x_{PbO} 를 계산하면 0.70~0.39 정도가 된다. 또한 Kopyto 등¹¹⁾의 PbO-SiO₂계에서 PbO의 활동도를 측정한 결과에 의하면 SiO₂ 농도가 10 mass%에서는 $a_{\text{PbO}} = 0.51$, 20 mass%에서는 $a_{\text{PbO}} = 0.15$, 30 mass%에서는 $a_{\text{PbO}} = 0.1$ 정도로 보고하였다. 따라서 PbO 중에 SiO₂를 첨가하게 되면 저융점의 슬래그를 생성하면서 식 (4)와 (5)의 a_{PbO} 를 크게 낮출 수 있기 때문에 Bi 중의 Pb 농도를 낮출 수 있다.

3. 실험방법

Fig. 2에 실험 장치의 개략도를 나타내었다. 시료의 가열은 MoSi₂를 발열체로 사용하는 수직관상 전기로(10kW, 220 V)를 사용하였으며, 로 내에 Al₂O₃제 반응관(외경 = 90 mm, 내경 = 80 mm, 길이 = 1000 mm)을 설치하고, 반응관 상·하부에는 플랜지를 설치하여 로 내 분위기를 조절할 수 있도록 하였다. 로 내 온도조절을 위하여 열전대(R-type)를 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응관 내부의 시료 도가니의 벽면에 붙여서 삽입하였으

Fig. 2. Experimental apparatus.

며, PID 제어장치로 $\pm 2^\circ\text{C}$ 의 범위에서 반응온도를 제어하였다. 시료의 가열 중에서는 반응관하부로부터 N₂가스를 불어넣어 불활성 분위기를 유지하였으며, 상부 플랜지에는 일정 비율의 CO+CO₂ 혼합가스를 취입할 수 있는 랜스 투입구 등을 설치하였다.

슬래그는 PbO(>99.0%, Aldrich)와 SiO₂(99.6%, Aldrich)를 일정한 조성으로 혼합하여 1000°C의 알루미늄 도가니에서 1시간동안 미리 용해하고 응고한 후 파쇄하여 사용하였다. Fig. 1에는 PbO-SiO₂ 상태도와 본 실험에서 사용한 슬래그 조성을 같이 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 SiO₂ 농도가 5~30 mass% 범위에서는 용점이 800°C 이하인 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 SiO₂의 농도를 10~30 mass%가 되도록 슬래그를 제조하였다.

Bi(>99.5%, Kanto Chemical) 50 g과 일정한 조성으로 미리 용해한 PbO-SiO₂ 슬래그 45 g을 장입한 MgO제 도가니(외경 30 mm, 내경 25 mm, 높이 60 mm)를 로내의 균열대에 설치하고, 탈산한 질소가스 분위기 하에서 775~850°C까지 승온하였다. 승온이 완료된 후, 반응관 하부에서의 N₂ 가스의 취입을 중지하고, 알루미늄제 랜스(외경 6 mm, 내경 4 mm)를 이용하여 도가니 상부의 1 cm 위에서 일정한 비율의 CO/CO₂ 가스를 불어 넣으

면서 일정시간 동안 평형을 유지하였다. 혼합가스의 비율은 MFC(Mass flow controller, MKS type 247)를 이용하여 제어하였다. 일정시간 동안 평형을 유지한 후에는 반응관으로부터 도가니를 꺼내어 물에 급랭한 후, 냉각된 슬래그와 메탈을 각각 파쇄 · 혼합하여 형광X-선 분석기(Oxford, XMET5100), 유도결합플라즈마 원자방출 분광 광도계(ICP spectrophotometer, Perkin Elmer, Optima 7300DV) 등을 이용하여 농도 등을 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 평형시간의 영향

Fig. 3에 800°C에서 $P_{CO_2}/P_{CO} = 10$ 이며, 혼합가스 유량 $Q = 5 \text{ cm}^3/\text{s}$ 의 조건에서 Bi와 PbO-25 mass%SiO₂를 평형시켰을 때, 평형시간의 변화에 따른 금속상 중 Bi와 Pb의 농도변화를 나타내었다. 2시간부터 10시간까지는 큰 변화 없이 식 (3)에 의하여 4.5~5.2 mass%의 Pb가 금속상의 Bi 내로 환원되었다.

Fig. 4에는 Fig. 3의 조건에서 평형 시간의 변화에 따른 슬래그 내의 Bi₂O₃와 PbO, SiO₂의 농도 변화를 나타내었다. 슬래그 중의 (Bi₂O₃)는 Fig. 3에서와 마찬가지로 2시간부터 10시간까지는 큰 변화 없이 금속 Bi가 식 (3)에 따라 산화되어 슬래그 중으로 약 10 mass%가 용해되어 들어갔다. 그리고 슬래그 중의 (SiO₂)는 약간의 편차는 있으나 5시간이 경과하면 거의 일정한 값에 도달하였으며, (PbO)도 편차는 있으나 유사한 경향을 나타내었다. 따라서 이후의 실험에서는 실용적인 측면을

Fig. 3. [Bi] and [Pb] contents in metal phase with equilibrium time.

고려하여 5시간 동안 Bi/PbO-SiO₂계를 평형시켜서 Bi의 슬래그로의 용해와 PbO의 환원거동에 대하여 조사하였다.

4.2. 슬래그 중 SiO₂ 농도의 영향

Fig. 5에는 800°C의 $P_{O_2} = 2.98 \times 10^{-17} \text{ atm}$ ($P_{CO_2}/P_{CO} = 10$) 분위기 중에서 5시간동안 평형시킨 경우 PbO-SiO₂ 슬래그 중의 초기 SiO₂ 농도변화에 따른 금속상 중의 Bi와 Pb의 농도변화를 나타내었다. 초기 슬래그 중의 (SiO₂)농도가 20 mass%까지 증가함에 따라 금속상 중으로 환원되어 들어오는 Pb의 농도가 급격히 감소하였으며, 따라서 Bi의 농도는 현저하게 증가하였다.

Fig. 4. (PbO), (Bi₂O₃) and (SiO₂) contents in slag phase with equilibrium time.

Fig. 5. [Bi] and [Pb] contents in metal phase with (SiO₂) content of initial slag.

그리고 초기 슬래그 중의 (SiO₂)농도가 20 mass% 이상이 되면 Pb 농도의 감소폭은 감소하였으나, 초기 슬래그 중 (SiO₂)농도가 30 mass%인 경우 금속상 중의 Pb 농도는 1.6 mass%로 매우 낮은 수준을 나타내어 Bi를 정제할 수 있다는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 식 (5)에서 설명한 바와 같이 슬래그 중의 (SiO₂)농도가 10 mass%에서는 $a_{\text{PbO}} = 0.51$ 이지만, 30 mass%인 경우는 $a_{\text{PbO}} = 0.1$ 정도로 대폭적으로 감소하였기 때문이다.¹¹⁾

Fig. 6에는 Fig. 5의 조건에서 슬래그 중의 초기 (SiO₂)농도에 따른 실험 후 슬래그 중의 (Bi₂O₃), (PbO), (SiO₂)의 농도변화를 PbO-SiO₂ 2원계 슬래그 중 PbO의 활동도¹¹⁾와 비교하여 나타내었다. 슬래그 중의 초기 (SiO₂)농도가 증가함에 따라 최종 슬래그 중의 (SiO₂)농도는 직선적으로 증가하였으며, 이에 따라 최종 슬래그 중의 (Bi₂O₃)의 농도는 직선적으로 감소하였다. 그러나 초기 (SiO₂)농도가 20 mass% 이상이 되면 최종 슬래그 중의 (Bi₂O₃)의 농도는 거의 일정한 수준을 나타내었다. 그리고 최종 슬래그의 (SiO₂)농도가 증가함에도 불구하고 (Bi₂O₃) 농도의 감소에 따라 (PbO)의 농도는 증가하였으나, (Bi₂O₃)의 농도가 일정한 수준을 나타내는 영역에서는 (SiO₂)의 농도 증가에 따라 (PbO)의 농도는 감소하였다.

한편, Fig. 6에는 Kopyto 등¹¹⁾의 PbO-SiO₂계에서 PbO의 활동도를 측정한 결과를 초기 슬래그 중의 (SiO₂)농도로 환산하여 같이 나타내었다. (SiO₂)의 농도가 10에서 20 mass%까지는 a_{PbO} 가 0.51에서 0.15로

현저하게 감소하지만, 그 이후의 30 mass%까지는 a_{PbO} 가 약 0.098로 그 변화폭이 적기 때문에 슬래그 중 (Bi₂O₃)의 농도에는 큰 변화가 없는 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 Fig. 5와 Fig. 6의 결과로부터 계산한 Pb의 분배비 L_{Pb} 를 나타내었으며, L_{Pb} 는 다음 식으로 계산하였다.

$$L_{\text{Pb}} = (\% \text{PbO})_{\text{slag}} / [\% \text{Pb}]_{\text{metal}} \quad (7)$$

여기서 $(\% \text{PbO})_{\text{slag}}$ 는 슬래그 중의 PbO mass%, $[\% \text{Pb}]_{\text{metal}}$ 은 금속상 중의 Pb mass%를 나타낸다. 따라서 L_{Pb} 가 증가한다는 것은 슬래그 중의 (PbO)농도가 증가하고, 금속상 중의 [Pb]농도는 감소한다는 것을 의미한다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 초기 슬래그 중의 (SiO₂)농도가 증가함에 따라 금속상 중의 Pb농도가 급격하게 감소하여 L_{Pb} 는 현저하게 증가하였다. 이러한 결과는 초기 슬래그 중의 (SiO₂)농도가 증가함에 따라 염기성 슬래그인 PbO와의 강한 결합에 의해 슬래그 중 PbO의 활동도가 감소하여 식 (5)에 따라 금속상 중의 Pb농도가 감소하였기 때문이다.

Fig. 8에는 식 (7)과 같이 계산한 Bi의 분배비 $L_{\text{Bi}} = (\% \text{Bi}_2\text{O}_3)_{\text{slag}} / [\% \text{Bi}]_{\text{metal}}$ 를 나타내었다. Fig. 7과 마찬가지로 L_{Bi} 가 증가한다는 것은 슬래그 중의 (Bi₂O₃) 농도가 증가하고, 따라서 슬래그로의 Bi 손실량이 많아지는 것을 의미한다. 본 실험의 조건에서는 금속상 중의 Bi 농도가 높기 때문에 L_{Bi} 는 L_{Pb} 에 비하여 매우 낮은 0.4 이하의 값을 나타내었다. 초기 슬래그 중의

Fig. 6. (Bi₂O₃), (PbO) and (SiO₂) contents in final slag and activity of PbO¹¹⁾ with (SiO₂) content of initial slag.

Fig. 7. Distribution ratio of Pb between slag and metal phase with (SiO₂) content of initial slag.

Fig. 8. Distribution ratio of Bi between slag and metal phase with (SiO₂) content of initial slag.

(SiO₂)농도가 20 mass%까지는 L_{Bi} 가 급격하게 감소하였으나, 그 이후에는 큰 변화가 없었다. 이것은 Fig. 6에서 설명한 바와 같이 20 mass%SiO₂까지는 a_{PbO} 가 급격히 감소하지만 그 이상에서는 a_{PbO} 의 감소폭이 상대적으로 적었기 때문으로 생각된다. 이러한 결과로부터 이후의 실험에서 슬래그 중 (SiO₂) 첨가량은 25 mass%를 기준으로 실시하였다.

4.3. 온도의 영향

Fig. 9에는 $P_{CO_2}/P_{CO}=10$ 의 분위기 중에서 Bi/PbO-25 mass%SiO₂계를 5시간 동안 평형시킨 경우 온도에 따른 금속 상 중의 Bi와 Pb의 농도 변화를 나타냈다. 800°C까지는 큰 차이가 없으나 그 이상으로 온도가 상승함에 따라 금속상 중으로 환원되는 Pb의 양이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 식(5)에 나타난 바와 같이 슬래그 중 PbO의 활동도가 일정한 조건이라면 반응온도 상승에 따른 γ_{Pb} 의 감소와 평형상수의 증가에 의해 금속 상 중 Pb의 농도가 증가한 것으로 생각할 수 있다. 그러나 Fruehan⁸⁾과 Yoon 등⁹⁾의 활동도 측정 결과를 보면 온도에 따른 γ_{Pb} 에는 큰 차이는 없었다. 따라서 온도가 증가할수록 금속상 중의 Pb 농도가 증가하는 것은 평형상수의 영향으로 생각할 수 있다. 식(3)의 평형상수 값을 계산하면 온도가 증가할수록 증가한다. 특히 식(1)에 나타난 바와 Bi₂O₃의 융점은 825 °C이며, 이 온도 이상이 되면 식(3)의 평형상수 값이 급격히 증가하기 때문에 그림에서와 같이 800°C 이상에서 금속상 중의 Pb 농도가 급격하게 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 9. [Bi] and [Pb] contents in metal phase with temperature.

5. 결 론

용융 Bi와 PbO-SiO₂계 슬래그 사이의 평형실험에 의해 Bi와 Pb의 분배거동을 조사한 결과를 종합하면 다음과 같다.

- 1) 800°C에서 PbO-25 mass%SiO₂ 슬래그와 금속 Bi를 평형시킨 금속상 중의 [Pb]는 약 5.3 mass%, 슬래그 중 (Bi₂O₃)는 약 10.3 mass%를 나타내에 Bi의 손실을 최소화하면서 정제할 수 있는 것으로 판단된다.
- 2) 초기 슬래그 중의 (SiO₂) 농도가 증가할수록 금속상 중의 [Pb]와 슬래그 중의 (Bi₂O₃)농도는 감소하였다. 그리고 Pb의 분배비는 증가하고 Bi의 분배비는 감소하였다. 이것은 (SiO₂)농도 증가에 의해 슬래그 중 PbO의 활동도가 감소하였기 때문이며, 열역학적인 예측결과와 잘 일치하였다.
- 3) 25 mass%SiO₂ 슬래그에서 800 °C 이상으로 반응온도가 상승하면 Bi 중의 Pb 농도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 이것은 반응 온도 상승에 따른 식(4)의 평형상수 증가에 의한 것이며, 따라서 Bi를 정제하기 위해서는 액상 슬래그를 생성할 수 있는 최저온도를 선택하는 것이 필요하다.
- 4) 열역학적인 검토와 실험결과를 종합하면 비철제련 공정 부산물로부터 용융환원에 의해 회수한 Bi-Pb계 2원계 합금으로부터 Pb를 산화제거하여 Bi를 고순도화하기 위해서는 1차적으로 강산성 성분인 SiO₂ 등의 저융점 슬래그를 생성할 수 있는 플럭스를 투입하여 산화생성물인 염기성의 PbO와 결합시키는 것에 의해 PbO

의 활동도를 낮추어 일정 수준 이상의 Bi 순도를 확보하고, 뒤이어 염소가스 정제나 전해정련 등의 공정을 거치는 것이 필요하다.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호:11-A01-MD).

참고문헌

1. Kim, Byung-Su, Lee, Jae-chun and Jeong, Jin-ki, 2009: *Current Status on the Pyrometallurgical Process for Recovering Precious and Valuable Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment(WEEE) Scrap*, J. Korean Inst. Resources Recycling, **18**(4), pp. 14-23.
2. Shin, Dong-Yeop, et al., 2008: *Pyro-metallurgical Treatment of Used OA Parts for the Recovery of Valuable Metals*, J. Korean Inst. Resources Recycling, **17**(2), pp.46-54.
3. Oh, Jae-Hyun, et al., 2012: *Technological Modules for the Recycling of Urban Mines and Non-Ferrous Smelting Process in Korea*, J. Korean Inst. Resources Recycling, **21**(1), pp. 3-16.
4. Tamura, Y. and Minani, Y., 1993: *Lead Smelting in Takehara Refinery*, Shigen-to-Sosai, **109**(12), pp. 1029-1032.
5. John L. Bray, 1963: "Chapter 14 Lead", Non-Ferrous Production Metallurgy 2nd Ed., p. 329, John Wiley & Sons. Inc., New York, USA.
6. Azakami, T. and Awakura, Y., 1999: *Extractive Metallurgy*, The Japan Inst. Metal, Sendai, Japan, pp. 94-98.
7. Kim, Se-Jong, Son, In-Joon and Sohn, Ho-Sang, 2012: *The Selective Removal of Sb and Pb from Molten Bi-Pb-Sb Alloy by Oxidation*, J. Korean Inst. Resources Recycling, **21**(4), pp.53-59.
8. Fruehan, R. J., 1971: *Mass Spectrometric Determination of Activities for Alloys with Complex Vapor Species: Bi-Pb and Bi-Tl*, Metall. Trans., **2**(4), pp.1213-1218.
9. Yoon, S.W. and Lee, H. M., 1998: *A Thermodynamic Study of Phase Equilibria in the Sn-Bi-Pb Solder System*, Calphad, **22**(2), pp. 167-178.
10. Kowalski, P.J., Spencer, P.J. and Neuschütz, D., 1995: *3 Phase diagram, SLAG ATLAS*, 2nd Ed, Verein Deutscher Eisenhüttenleute(VDEh), p. 95, Velag Stahleisen GmbH, D-Dusseldorf, Germany.
11. Kopyto, M. et al, 2009: *THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Sb₂O₃-SiO₂ AND PbO-Sb₂O₃-SiO₂ LIQUID SOLUTIONS*, Archives of Metallurgy and Materials, **54**(3), pp. 811-822.

金世宗

- 경북대학교 금속신소재공학과 학사
- 현재 경북대학교 대학원 금속신소재공학과 재학

金應辰

- 경북대학교 금속신소재공학과 학사
- 현재 경북대학교 대학원 금속신소재공학과 재학

孫豪祥

- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 6호 참조